

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



BL

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. August 2002 (01.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/058652 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13**

[GB/DE]; Am Eichelkamp 223, 40723 Hilden (DE).
HÖFFKES, Horst [DE/DE]; Carlo-Schmid-Strasse 113,
40595 Düsseldorf (DE). **MEINIGKE, Bernd** [DE/DE];
Wuppertalerstrasse 84b, 51381 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/00470**

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, CZ,
HU, JP, NO, PL, RU, SK, US, VN.

(22) Internationales Anmeldedatum:

18. Januar 2002 (18.01.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
10103657.4 27. Januar 2001 (27.01.2001) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

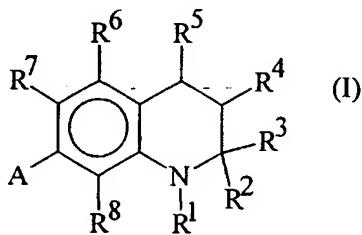
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstraße 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **ROSE, David**

(54) Title: NOVEL COUPLING COMPONENTS FOR OXIDATIVE DYES

(54) Bezeichnung: NEUE KUPPLERKOMPONENTE FÜR OXIDATIONSFÄRBEMITTEL



(57) Abstract: The invention relates to 1,2,3,4 tetrahydroquinoline derivatives of formula (I), where R¹ = H, a C₁-C₄ alkyl group, a C₁-C₄ perfluoroalkyl group, a C₂-C₄ monohydroxyalkyl group, a C₂-C₅ polyhydroxyalkyl group, a C₂-C₄ alkenyl group, a C₂-C₄ aminoalkyl group, a benzyl group, a piperidinoalkyl group or a morpholinoalkyl group; R², R³, R⁴ and R⁵ independently = H, or a C₁-C₄ alkyl or perfluoroalkyl group; R⁶ and R⁸ independently = H, halogen, a C₁-C₄ alkoxy group, a C₁-C₄ alkoxy group, a C₁-C₄ alkyl or perfluoroalkyl group, a C₂-C₄ monohydroxyalkyl group or a C₁-C₅ polyhydroxyalkyl group; R⁷ = H, halogen or a C₁-C₄ alkoxy group, A = a hydroxy group, a NR⁹R¹⁰ group, where R⁹ and R¹⁰ independently = H, a C₁-C₄ alkyl group or a C₂-C₄ monohydroxyalkyl group. Said 1,2,3,4 tetrahydroquinoline derivatives and the physiologically acceptable salts thereof are suitable as coupling components for the production of oxidative dyes, containing conventional developing or coupling compounds in a carrier suitable for dyeing. On dyeing, for example, human hair, a colour tone in the red to blue region which is fast to intensive light and washing is obtained.

WO 02/058652 A1

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung sind 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-Derivate gemäß Formel (I) in denen R¹ für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Perfluoralkylgruppe, eine C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₅-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₂-C₄-Aminoalkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Piperidinoalkylgruppe oder eine Morpholinoalkylgruppe; R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe; R⁶ und R⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe, eine C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₁-C₅-Polyhydroxyalkylgruppe; R⁷ für Wasserstoff, Halogen oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, A für eine Hydroxygruppe, eine NR⁹R¹⁰-Gruppe, wobei R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, stehen. Diese 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-Derivate und deren physiologisch verträglichen Salze eignen sich als Kupplerkomponente zur Herstellung von Oxidationsfär bemitteln mit einem Gehalt von üblichen Entwickler- oder Kupplerverbindungen in einem zum Färben geeigneten Träger. Bei der Färbung, z.B. von menschlichen Haaren, werden intensive licht-sowie waschechte Farbtöne im Rot- bis Blau-Bereich erhalten.

„Neue Kupplerkomponente für Oxidationsfärbemittel“

Die Erfindung betrifft Mittel zum Färben von Keratinfasern, die spezielle Derivate des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins als Kupplerkomponente in Kombination mit mindestens einer Entwicklerkomponente enthalten, ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern mit diesen Mitteln sowie die Verwendung der 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-Derivate als Kupplerkomponente in Oxidationsfärbemitteln zur Färbung von Keratinfasern.

Unter Keratinfasern werden erfindungsgemäß Pelze, Wolle, Federn und insbesondere das menschliche Haar verstanden. Das menschliche Haar wird heute in vielfältiger Weise mit haarkosmetischen Zubereitungen behandelt. Dazu gehören etwa die Reinigung der Haare mit Shampoos, die Pflege und Regeneration mit Spülungen und Kuren sowie das Bleichen, Färben und Verformen der Haare mit Färbemitteln, Tönungsmitteln, Wellmitteln und Stylingpräparaten. Dabei spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna. Diese Färbungen sind gegen Shampooieren in der Regel empfindlich, so daß eine vielfach unerwünschte Nuancenverschiebung oder gar eine sichtbare „Entfärbung“ eintreten kann.

Für das Färben von Keratinfasern, insbesondere von Haaren, spielen die sogenannten Oxidationsfärbemittel wegen ihrer intensiven Farben und guten Echtheitseigenschaften, die bei relativ niedriger Färbetemperatur und in kurzen Färbezeiten erzielt werden, eine besondere Rolle. Solche Färbemittel enthalten in einem geeigneten, meist wäßrigen Träger eine Entwicklerkomponente, die unter dem Einfluß von Luftsauerstoff oder von

Oxidationsmitteln durch oxidative Kupplung den Farbstoff ausbildet. Dieser Farbstoff kann durch Kupplung mit einer anderen Entwicklerkomponente oder mit sogenannten Kupplerkomponenten, die selbst keine Farbstoffe ausbilden können, intensiviert und in der Nuance modifiziert werden.

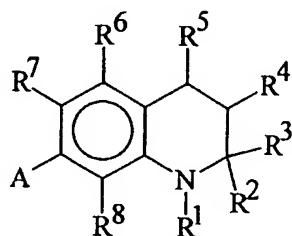
Gute Oxidationsfarbstoffvorprodukte sollen in erster Linie folgende Voraussetzungen erfüllen: Sie müssen bei der oxidativen Kupplung die gewünschten Farbnuancen in ausreichender Intensität und Echtheit ausbilden. Sie müssen ferner ein gutes Aufziehvermögen auf die Faser besitzen, wobei insbesondere bei menschlichen Haaren keine merklichen Unterschiede zwischen strapaziertem und frisch nachgewachsenem Haar bestehen dürfen (Egalisiervermögen). Sie sollen beständig sein gegen Licht, Wärme, Reibung und den Einfluß chemischer Reduktionsmittel, z.B. Dauerwellenflüssigkeiten. Schließlich sollen sie - falls als Haarfärbemittel zur Anwendung kommend - die Kopfhaut nicht zu sehr anfärben, und vor allem sollen sie in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein. Weiterhin soll die erzielte Färbung durch Blondierung leicht wieder aus dem Haar entfernt werden können, falls sie doch nicht den individuellen Wünschen der einzelnen Person entspricht und rückgängig gemacht werden soll.

Für Haarfärbe- und Tönungsmittel kommt insbesondere den Farbnuancen im Rot- und Braubereich eine erhebliche Bedeutung zu, da sie zur Erzeugung natürlich wirkender Haarfärbungen zwingend erforderlich sind. Oxidationsfärbemittel im Rot- und Braubereich, wie sie z.B. mit der Kombination von 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin mit 2-Methylresorcin zugänglich sind, sind noch nicht optimal hinsichtlich der Gleichmäßigkeit des Farbaufzugs. Direktziehende Farbstoffe sind meist weniger waschecht und daher nicht so gut zur Kombination mit Oxidationsfarbstoffen geeignet.

Aus diesen Gründen besteht ein Bedarf an neuen Oxidationsfarbstoffvorprodukten und neuen Kombinationen von Farbstoffvorprodukten, die eine Verbesserung der oben genannten Parameter ermöglichen. Wir haben überraschenderweise gefunden, daß bestimmte 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin-Derivate die oben genannten Anforderungen in hervorragender Weise erfüllen, denn sie liefern besonders intensive Farbtöne im rot- bis blau-Bereich. Weiterhin werden insbesondere mit der Entwicklerkomponente 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin zusätzliche

dunkelgrüne Nuancen bei der Färbung von Keratinfasern zugänglich. Alle erzielten Farbnuancen sind besonders wasch- und lichtecht.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Mittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere von menschlichen Haaren, das in einem zum Färben geeigneten Träger mindestens eine Entwicklerkomponente und mindestens eine Kupplerkomponente enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kupplerkomponente mindestens eine Verbindung der Formel I oder deren entsprechendes physiologisch verträgliches Salz enthält,



(I)

wobei

- R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₁-C₄-Perfluoralkylgruppe, eine C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₅-Polyhydroxyalkylgruppe, eine C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₂-C₄-Aminoalkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Piperidinoalkylgruppe oder eine Morpholinoalkylgruppe,
- R², R³, R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe,
- R⁶ und R⁸ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine C₁-C₄-Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₅-Polyhydroxyalkylgruppe,
- R⁷ steht für Wasserstoff, Halogen oder eine C₁-C₄-Alkoxygruppe,
- A steht für eine Hydroxygruppe oder eine -NR⁹R¹⁰-Gruppe, wobei R⁹ und R¹⁰ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₅-Polyhydroxyalkylgruppe.

Beispiele für C₁-C₄-Alkylgruppen in den erfindungsgemäßen Verbindungen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl und tert-Butyl. Bevorzugte Alkylgruppen sind Methyl und Ethyl, Methyl ist eine besonders bevorzugte Alkylgruppe. Bevorzugte C₂-C₄-Alkenylgruppen sind Vinyl, Allyl und Butenyl, wobei Vinyl und Allyl besonders bevorzugt sind. Bevorzugte C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppen sind die Gruppen 2-Hydroxyethyl, 3-Hydroxypropyl oder 4-Hydroxybutyl; 2-Hydroxyethyl ist eine besonders bevorzugte Hydroxyalkylgruppe. Bevorzugte C₂-C₄-Polyhydroxyalkylgruppen sind α,β -Dihydroxyethyl, β,γ -Dihydroxypropyl. Als Halogensubstituenten eignen sich erfindungsgemäß bevorzugt Fluor, Chlor und Brom. Besonders bevorzugt sind Chlor und Brom.

Unter physiologisch verträglichen Salzen werden Salze anorganischer oder organischer Säuren, z. B. Hydrochloride, Sulfate oder Hydrobromide, verstanden.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen A eine NH₂-Gruppe oder eine Hydroxygruppe ist.

Weiterhin sind Verbindungen der Formel I bevorzugt, bei denen R¹ für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine C₂-C₄-Alkenylgruppe oder eine C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppe, steht.

Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, bei denen R⁶, R⁷ und R⁸ für Wasserstoff, ein Halogen oder einen C₁-C₄-Alkoxyrest, steht. Wasserstoff, Chlor, Brom, ein Methoxy- und Ethoxyrest sind dabei besonders bevorzugt.

Solche Verbindungen der Formel I sind erfindungsgemäß ebenfalls bevorzugt, in denen R², R⁴ und R⁵ für Wasserstoff stehen.

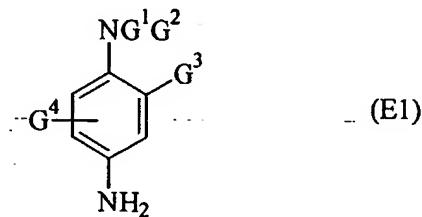
Besonders bevorzugt geeignete Tetrahydrochinolin-Derivate der Formel I sind 7-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin und 7-Amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

Die Herstellung der Tetrahydrochinolinderivate-Derivate der Formel I, beispielsweise von 7-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin oder 7-Amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, erfolgt nach einem aus dem US-Patent 5283336 bekannten Verfahren. Die Synthese beispielsweise von N-

Alkyl-7-Amino-1,2,3,4-Tetrahydrochinaldin-Derivaten ist literaturbekannt (Buchmann et al., J. Prakt. Chem. (1962), 4 Vol. 16, 55.). Unter dem Trivialnamen Chinaldin wird ein 1,2,3,4-Tetrahydro-2-methyl-chinolin verstanden. Weitere erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) sind das 7-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-3-methyl-chinolin, das 7-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-4-methyl-chinolin, das 7-Amino-1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-chinolin und das 7-Amino-1-ethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin.

Neben dem erfindungsgemäßen Tetrahydrochinolin-Derivat enthalten die erfindungsgemäßen Mittel weiterhin mindestens eine Entwicklerkomponente. Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Es kann erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Phenylendiaminderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiaminderivate der Formel (E1)



wobei

- G^1 steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylrest, einen 4'-Aminophenylrest oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe, einem Phenyl- oder einem 4'-Aminophenylrest substituiert ist,
- G^2 steht für ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-

alkylrest oder einen C₁-C₄-Alkylrest, der mit einer stickstoffhaltigen Gruppe substituiert ist,

- G³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie ein Chlor-, Brom, Iod- oder Fluoratom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁-C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁-C₄-Acetylaminoalkoxyrest, einen C₁-C₄-Mesylaminoalkoxyrest oder einen C₁-C₄-Carbamoylaminoalkoxyrest,
- G⁴ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen C₁-C₄-Alkylrest oder
- wenn G³ und G⁴ in ortho-Stellung zueinander stehen, können sie gemeinsam eine verbrückende α,ω -Alkylendioxogruppe, wie beispielsweise einen Ethylenoxygruppe bilden.

Beispiele für die als Substituenten in den erfindungsgemäßen Verbindungen genannten, C₁-C₄-Alkylreste sind die Gruppen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Ethyl und Methyl sind bevorzugte Alkylreste. Erfindungsgemäß bevorzugte C₁-C₄-Alkoxyreste sind beispielsweise eine Methoxy- oder eine Ethoxygruppe. Weiterhin können als bevorzugte Beispiele für eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe eine Hydroxymethyl-, eine 2-Hydroxyethyl-, eine 3-Hydroxypropyl- oder eine 4-Hydroxybutylgruppe genannt werden. Eine 2-Hydroxyethylgruppe ist besonders bevorzugt. Ein Beispiel für eine bevorzugte C₂-C₄-Polyhydroxyalkylgruppe ist die α,β -Dihydroxyethylgruppe. Beispiele für Halogenatome sind erfindungsgemäß F-, Cl- oder Br-Atome, Cl-Atome sind ganz besonders bevorzugt. Die weiteren verwendeten Begriffe leiten sich erfindungsgemäß von den hier gegebenen Definitionen ab. Beispiele für stickstoffhaltige Gruppen der Formel (II) sind insbesondere die Aminogruppen, C₁-C₄-Monoalkylaminogruppen, C₁-C₄-Dialkylaminogruppen, C₁-C₄-Trialkylammoniumgruppen, C₁-C₄-Monohydroxyalkylaminogruppen, Imidazolinium und Ammonium.

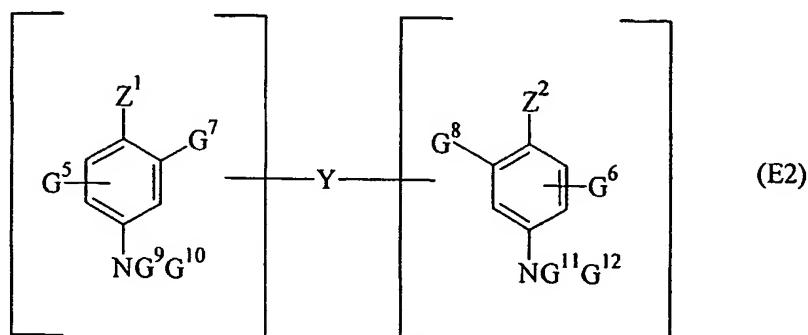
Besonders bevorzugte p-Phenylendiamine der Formel (E1) sind ausgewählt aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,3-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenylendiamin, 2,6-Diethyl-p-phenylendiamin, 2,5-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin, N,N-Diethyl-p-phenylendiamin, N,N-Dipropyl-p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-(N,N-diethyl)-anilin,

N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylenediamin, 4-N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-methylanilin, 4-N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)amino-2-chloranilin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylenediamin, 2-Fluor-p-phenylenediamin, 2-Isopropyl-p-phenylenediamin, N-(β -Hydroxypropyl)-p-phenylenediamin, 2-Hydroxymethyl-p-phenylenediamin, N,N-Dimethyl-3-methyl-p-phenylenediamin, N,N-(Ethyl, β -hydroxyethyl)-p-phenylenediamin, N-(β , γ -Dihydroxypropyl)-p-phenylenediamin, N-(4'-Aminophenyl)-p-phenylenediamin, N-Phenyl-p-phenylenediamin, 2-(β -Hydroxyethoxy)-p-phenylenediamin, 2-(β -Acetaminoethoxy)-p-phenylenediamin, N-(β -Methoxyethyl)-p-phenylenediamin und 5,8-Diaminobenzo-1,4-dioxan sowie ihren physiologisch verträglichen Salzen.

Erfnungsgemäß ganz besonders bevorzugte p-Phenylenediaminderivate der Formel (E1) sind p-Phenylenediamin, p-Toluylenediamin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylenediamin und N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylenediamin.

Es kann erfungsgemäß weiterhin bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente Verbindungen einzusetzen, die mindestens zwei aromatische Kerne enthalten, die mit Amino- und/oder Hydroxylgruppen substituiert sind.

Unter den zweikernigen Entwicklerkomponenten, die in den Färbezusammensetzungen gemäß der Erfindung verwendet werden können, kann man insbesondere die Verbindungen nennen, die der folgenden Formel (E2) entsprechen, sowie ihre physiologisch verträglichen Salze:



wobei:

- Z^1 und Z^2 stehen unabhängig voneinander für einen Hydroxyl- oder NH_2 -Rest, das gegebenenfalls durch einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest, durch einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Monohydroxyalkylrest und/oder durch eine Verbrückung Y substituiert ist oder das gegebenenfalls Teil eines verbrückenden Ringsystems ist,
- die Verbrückung Y steht für eine Alkylengruppe mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine lineare oder verzweigte Alkylenkette oder einen Alkylenring, die von einer oder mehreren stickstoffhaltigen Gruppen und/oder einem oder mehreren Heteroatomen wie Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatomen unterbrochen oder beendet sein kann und eventuell durch einen oder mehrere Hydroxyl- oder $\text{C}_1\text{-C}_8$ -Alkoxyreste substituiert sein kann, oder eine direkte Bindung,
- G^5 und G^6 stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest, einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Monohydroxyalkylrest, einen $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Polyhydroxyalkylrest, einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Aminoalkylrest oder eine direkte Verbindung zur Verbrückung Y ,
- G^7 , G^8 , G^9 , G^{10} , G^{11} und G^{12} stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, eine direkte Bindung zur Verbrückung Y oder einen $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylrest,

mit den Maßgaben, daß

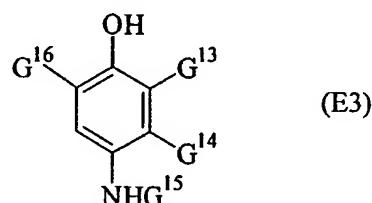
- die Verbindungen der Formel (E2) nur eine Verbrückung Y pro Molekül enthalten und
- die Verbindungen der Formel (E2) mindestens eine Aminogruppe enthalten, die mindestens ein Wasserstoffatom trägt.

Die in Formel (E2) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind insbesondere: N,N' -Bis-(β -hydroxyethyl)- N,N' -bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, N,N' -Bis-(β -hydroxyethyl)- N,N' -bis-(4'-aminophenyl)-ethylendiamin, N,N' -Bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N' -Bis-(β -hydroxyethyl)- N,N' -bis-(4-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N' -Bis-(4-methyl-aminophenyl)-tetramethylendiamin, N,N' -Bis-(ethyl)- N,N' -bis-(4'-amino-3'-methylphenyl)-ethylendiamin, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4'-aminophenyl)-diaza-cycloheptan, N,N' -Bis-(2-hydroxy-5-aminobenzyl)-piperazin, N -(4'-Aminophenyl)-p-phenylendiamin und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte zweikernige Entwicklerkomponenten der Formel (E2) sind N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan und 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan oder eines ihrer physiologisch verträglichen Salze.

Weiterhin kann es erfindungsgemäß bevorzugt sein, als Entwicklerkomponente ein p-Aminophenolderivat oder eines seiner physiologisch verträglichen Salze einzusetzen. Besonders bevorzugt sind p-Aminophenolderivate der Formel (E3)



wobei

- G¹³ steht für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylrest, einen C₁-C₄-Aminoalkylrest, einen Hydroxy-(C₁-C₄)-alkylaminorest, einen C₁-C₄-Hydroxyalkoxyrest, einen C₁-C₄-Hydroxyalkyl-(C₁-C₄)-aminoalkylrest oder einen (Di-C₁-C₄-Alkylamino)-(C₁-C₄)-alkylrest, und
- G¹⁴ steht für ein Wasserstoff- oder Halogenatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen (C₁-C₄)-Alkoxy-(C₁-C₄)-alkylrest, einen C₁-C₄-Aminoalkylrest oder einen C₁-C₄-Cyanoalkylrest,
- G¹⁵ steht für Wasserstoff, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen Phenylrest oder einen Benzylrest, und
- G¹⁶ steht für Wasserstoff oder ein Halogenatom.

Die in Formel (E3) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen Ausführungen definiert.

Bevorzugte p-Aminophenole der Formel (E3) sind insbesondere p-Aminophenol, N-Methyl-p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Hydroxymethylamino-4-aminophenol, 4-Amino-3-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)phenol, 4-Amino-2-methylphenol, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 4-Amino-2-methoxymethylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 4-Amino-2-(β -hydroxyethyl-aminomethyl)phenol, 4-Amino-2-fluorphenol, 4-Amino-2-chlorphenol, 2,6-Dichlor-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol sowie ihre physiologisch verträglichen Salze.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (E3) sind p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol und 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol.

Ferner kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus o-Aminophenol und seinen Derivaten, wie beispielsweise 2-Amino-4-methylphenol oder 2-Amino-4-chlorphenol.

Weiterhin kann die Entwicklerkomponente ausgewählt sein aus heterocyclischen Entwicklerkomponenten, wie beispielsweise den Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazol-, Pyrazol-Pyrimidin-Derivaten und ihren physiologisch verträglichen Salzen. Bevorzugt werden erfindungsgemäß Pyrimidin oder Pyrazolderivate.

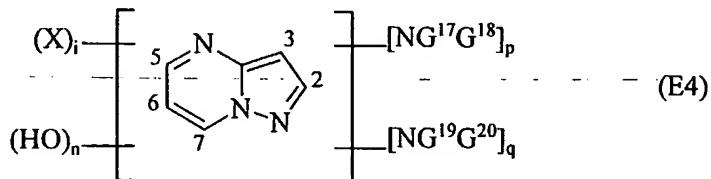
Bevorzugte Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die im deutschen Patent DE 2 359 399, der japanischen Offenlegungsschrift JP 02019576 A2 oder in der Offenlegungsschrift WO 96/15765 beschrieben werden, wie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triaminopyrimidin.

Bevorzugte Pyrazol-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten DE 3 843 892, DE 4 133 957 und Patentanmeldungen WO 94/08969, WO 94/08970, EP-740931 und DE 195 43 988 beschrieben werden, wie 4,5-Diamino-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-pyrazol, 3,4-Diaminopyrazol, 4,5-Diamino-1-(4'-chlorobenzyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1,3-dimethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-phenylpyrazol, 4,5-Diamino-1-

methyl-3-phenylpyrazol, 4-Amino-1,3-dimethyl-5-hydrazinopyrazol, 1-Benzyl-4,5-diamino-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-tert.-butyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-tert.-butyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-(β -hydroxyethyl)-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-methylpyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-(4'-methoxyphenyl)-pyrazol, 4,5-Diamino-1-ethyl-3-hydroxymethylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol, 4,5-Diamino-3-hydroxymethyl-1-isopropylpyrazol, 4,5-Diamino-3-methyl-1-isopropylpyrazol, 4-Amino-5-(2'-aminoethyl)amino-1,3-dimethylpyrazol, 3,4,5-Triaminopyrazol, 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol und 3,5-Diamino-4(β -hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.

Bevorzugte Pyridin-Derivate sind insbesondere die Verbindungen, die in den Patenten GB 1 026 978 und GB 1 153 196 beschrieben werden, wie 2,5-Diamino-pyridin, 2-(4-Methoxyphenyl)amino-3-amino-pyridin, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 2-(β -Methoxyethyl)amino-3-amino-6-methoxy-pyridin und 3,4-Diamino-pyridin.

Bevorzugte Pyrazol-Pyrimidin-Derivate sind insbesondere die Derivate des Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der folgenden Formel (E4) und dessen tautomeren Formen, sofern ein tautomeres Gleichgewicht besteht:



wobei:

- G^{17} , G^{18} , G^{19} und G^{20} unabhängig voneinander stehen für ein Wasserstoffatom, einen C_1 - C_4 -Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C_1 - C_4 -Monohydroxyalkylrest, einen C_2 - C_4 -Polyhydroxyalkylrest, einen $(C_1$ - $C_4)$ -Alkoxy- $(C_1$ - $C_4)$ -alkylrest, einen C_1 - C_4 -Aminoalkylrest, das gegebenenfalls durch einen Acetyl-Ureid- oder Sulfonyl-Rest geschützt sein kann, einen $(C_1$ - $C_4)$ -Alkylamino- $(C_1$ - $C_4)$ -alkylrest, einen Di- $[(C_1$ - $C_4)$ -alkyl]- $(C_1$ - $C_4)$ -aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C_1 - C_4 -Monohydroxyalkyl- oder einen Di- $(C_1$ - $C_4)$ -[Hydroxyalkyl]- $(C_1$ - $C_4)$ -aminoalkylrest,

12

- die X-Reste stehen unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom, einen C₁-C₄-Alkylrest, einen Aryl-Rest, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkylrest, einen C₂-C₄-Polyhydroxyalkylrest, einen C₁-C₄-Aminoalkylrest, einen (C₁-C₄)-Alkylamino-(C₁-C₄)-alkylrest, einen Di-[(C₁-C₄)alkyl]- (C₁-C₄)-aminoalkylrest, wobei die Dialkyl-Reste gegebenenfalls einen Kohlenstoffzyklus oder einen Heterozyklus mit 5 oder 6 Kettengliedern bilden, einen C₁-C₄-Monohydroxyalkyl- oder einen Di-(C₁-C₄-hydroxyalkyl)-aminoalkylrest, einen Aminorest, einen C₁-C₄-Alkyl- oder Di-(C₁-C₄-hydroxyalkyl)-aminorest, ein Halogenatom, eine Carboxylsäuregruppe oder eine Sulfonsäuregruppe,
- i hat den Wert 0, 1, 2 oder 3,
- p hat den Wert 0 oder 1,
- q hat den Wert 0 oder 1 und
- n hat den Wert 0 oder 1,

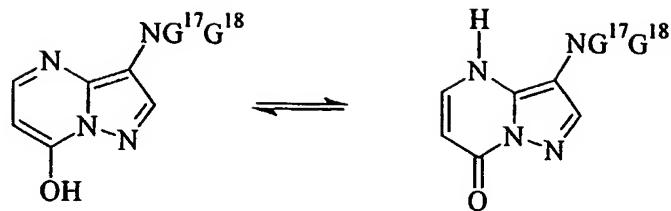
mit der Maßgabe, daß

- die Summe aus p + q ungleich 0 ist,
- wenn p + q gleich 2 ist, n den Wert 0 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ und NG¹⁹G²⁰ belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);
- wenn p + q gleich 1 ist, n den Wert 1 hat, und die Gruppen NG¹⁷G¹⁸ (oder NG¹⁹G²⁰) und die Gruppe OH belegen die Positionen (2,3); (5,6); (6,7); (3,5) oder (3,7);

Die in Formel (E4) verwendeten Substituenten sind erfindungsgemäß analog zu den obigen-Ausführungen definiert.

Wenn das Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin der obenstehenden Formel (E4) eine Hydroxygruppe an einer der Positionen 2, 5 oder 7 des Ringsystems enthält, besteht ein tautomeres Gleichgewicht, das zum Beispiel im folgenden Schema dargestellt wird:

13



Unter den Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidinen der obenstehenden Formel (E4) kann man insbesondere nennen:

- Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- Pyrazol-(1,5-a)-pyrimidin-3,5-diamin;
- 2,7-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,5-diamin;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol;
- 3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol;
- 2-(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-ethanol;
- 2-(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-ethanol;
- 2-[(3-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 2-[(7-Amino pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-ethyl)-amino]-ethanol;
- 5,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,6-Dimethyl pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;
- 2,5, N7, N7-Tetramethyl-pyrazol-[1,5-a]-pyrimidin-3,7-diamin;

sowie ihre physiologisch verträglichen Salze und ihre tautomeren Formen, wenn ein tautomeres Gleichgewicht vorhanden ist.

Die Pyrazol-[1,5-a]-pyrimidine der obenstehenden Formel (E4) können wie in der Literatur beschrieben durch Zyklisierung ausgehend von einem Aminopyrazol oder von Hydrazin hergestellt werden.

Bevorzugte Entwicklerkomponenten sind Pyrimidinderivate, Pyrazolderivate, p-Aminophenolderivate und p-Diaminobenzolderivate.

Besonders bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β -hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis-(β -hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, o-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 2-Amino-5-methylphenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-4-chlorphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triaminopyrimidin, 1-(2'-Hydroxy-5'-aminobenzyl)-imidazolidin-2-on und 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)pyrazol.

Allein mit einer Entwicklerkomponente oder einer speziellen Kuppler/Entwicklerkombination gelingt es in der Regel nicht, eine auf dem Haar natürlich wirkende Farbnuance zu erhalten. In der Praxis werden daher üblicherweise Kombinationen verschiedener Entwickler- und/oder Kupplerkomponenten eingesetzt. Als weitere Kupplerkomponenten werden erfindungsgemäß insbesondere m-Phenyldiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone, und m-Aminophenole verwendet.

Erfindungsgemäß bevorzugte weitere Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoracetylamino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)-benzol, 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenyl)propan, 2,6-Bis-(2'-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,

- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoësäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol,
- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Pyrimidinderivate, wie beispielsweise 4,6-Diaminopyrimidin, 4-Amino-2,6-dihydroxypyrimidin, 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin, 2,4,6-Trihydroxypyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin, 2-Amino-4-hydroxy-6-methylpyrimidin und 4,6-Dihydroxy-2-methylpyrimidin, oder
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol,

Besonders bevorzugte Kupplerkomponenten sind 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxy-5-chlorpyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, m-Phenyldiamin, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)toluol, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(β -Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Methylresorcin, 2-(2',4'-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diamino-

phenoxy)propan, Resorcin, 4-Chlorresorcin, Resorcinmonomethylether, m-Aminophenol, 1,7-, 2,7- und 1,5-Dihydroxynaphthalin sowie 4-Hydroxyindol und 6-Hydroxyindol.

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel enthalten sowohl die Entwicklerkomponenten als auch die Kupplerkomponenten bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Oxidationsfärbemittel.

Dabei werden Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten im allgemeinen in etwa molaren Mengen zueinander eingesetzt. Wenn sich auch der molare Einsatz als zweckmäßig erwiesen hat, so ist ein gewisser Überschuß einzelner Oxidationsfarbstoffvorprodukte nicht nachteilig, so daß Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten in einem Mol-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2, enthalten sein können.

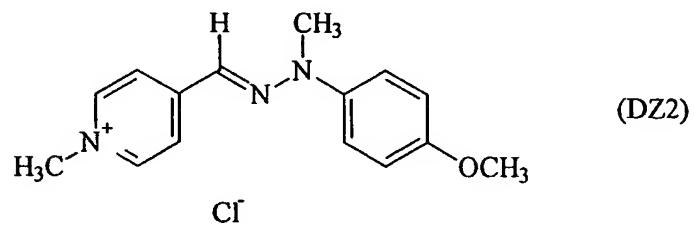
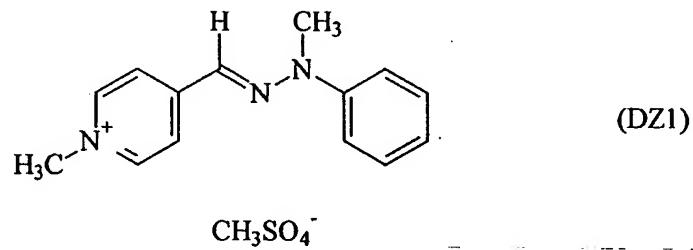
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den Oxidationsfarbstoffvorprodukten zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe.

Direktziehende Farbstoffe sind üblicherweise Nitrophenyldiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone oder Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, HC Yellow-12, HC Orange 1, Disperse Orange 3, HC Red 1, HC Red 3, HC Red 10, HC Red 11, HC Red 13, HC Red BN, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Acid Violet 43, Disperse Black 9 und Acid Black 52 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Diamino-2-nitrobenzol, 2-Amino-4-nitrophenol, 1,4-Bis-(β -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 3-Nitro-4-(β -hydroxyethyl)-aminophenol, 2-(2'-Hydroxyethyl)amino-4,6-dinitrophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)amino-4-methyl-2-nitrobenzol, 1-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-5-chlor-2-nitrobenzol, 4-Amino-3-nitrophenol, 1-(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, Pikraminsäure und deren Salze, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoësäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol.

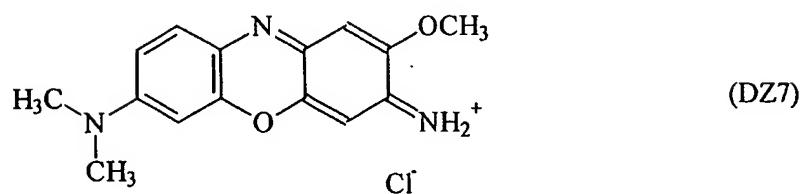
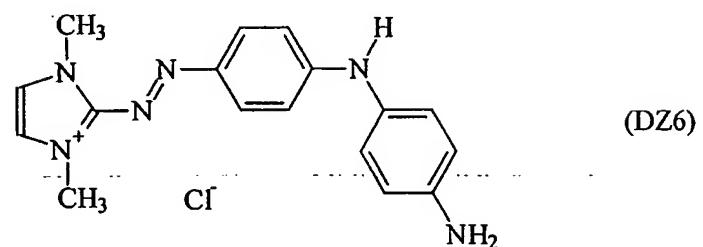
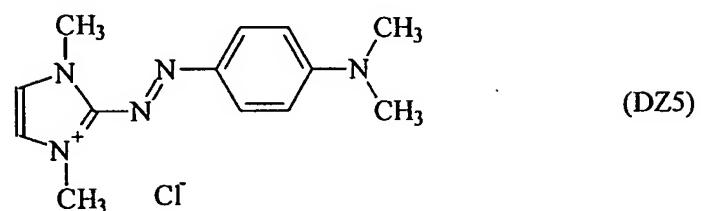
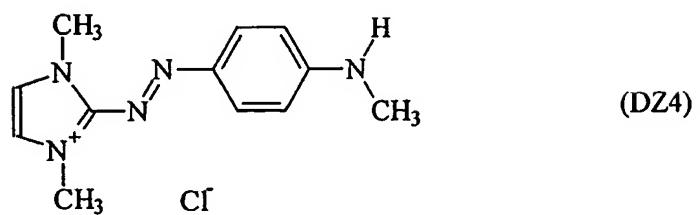
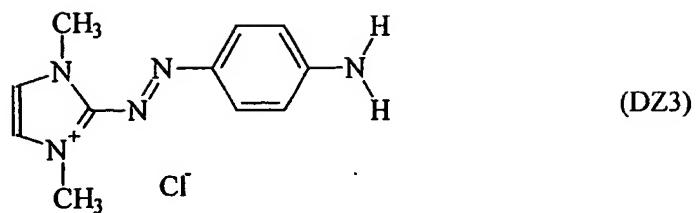
Ferner können die erfundungsgemäßen Mittel einen kationischen direktziehenden Farbstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei

- (a) kationische Triphenylmethanfarbstoffe, wie beispielsweise Basic Blue 7, Basic Blue 26, Basic Violet 2 und Basic Violet 14,
- (b) aromatischen Systeme, die mit einer quaternären Stickstoffgruppe substituiert sind, wie beispielsweise Basic Yellow 57, Basic Red 76, Basic Blue 99, Basic Brown 16 und Basic Brown 17, sowie
- (c) direktziehende Farbstoffe, die einen Heterocyclus enthalten, der mindestens ein quaternäres Stickstoffatom aufweist, wie sie beispielsweise in der EP-A2-998 908, auf die an dieser Stelle explizit Bezug genommen wird, in den Ansprüchen 6 bis 11 genannt werden.

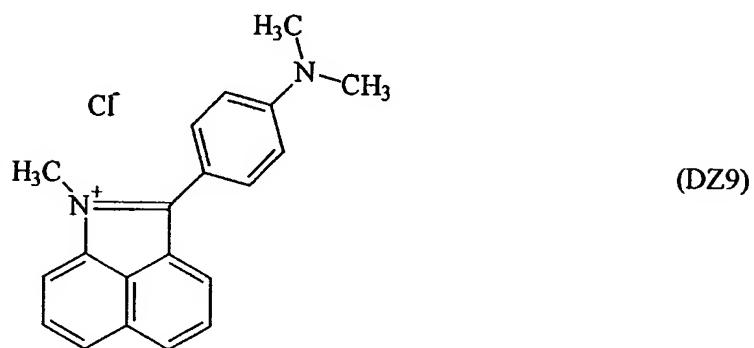
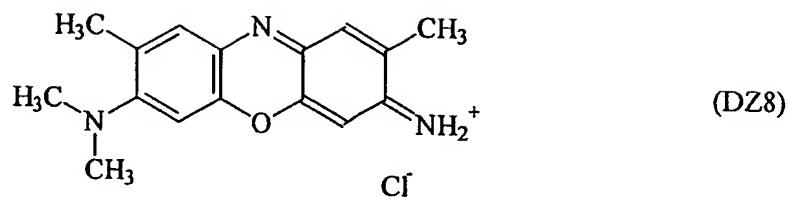
Bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c) sind insbesondere die folgenden Verbindungen:



18



19



Die Verbindungen der Formeln (DZ1), (DZ3) und (DZ5) sind ganz besonders bevorzugte kationische direktziehende Farbstoffe der Gruppe (c).

Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe.

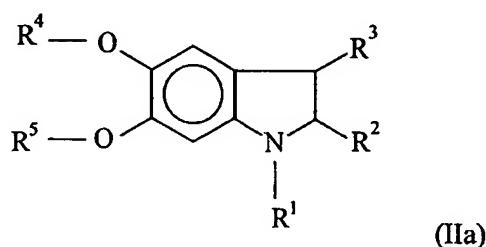
Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch in der Natur vorkommende Farbstoffe enthalten, wie sie beispielsweise in Henna rot, Henna neutral, Henna schwarz, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzen Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten sind.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel Vorstufen naturanaloger Farbstoffe enthalten. Als Vorstufen naturanaloger Farbstoffe werden bevorzugt solche Indole und

Indoline in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe.

Besonders gut als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe geeignet sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIa),



in der unabhängig voneinander

R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₃-C₆-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxy-alkylgruppe oder eine C₂-C₄-Alkenylgruppe

R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,

R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der

R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und

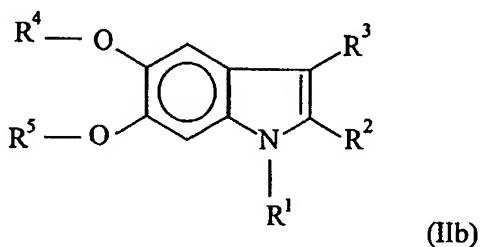
R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indolins sind das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure sowie das 6-Hydroxyindolin, das 6-Aminoindolin und das 4-Aminoindolin.

Besonders hervorzuheben sind innerhalb dieser Gruppe N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin und insbesondere das 5,6-Dihydroxyindolin.

Als Vorstufen naturanaloger Haarfarbstoffe hervorragend geeignet sind weiterhin Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIb),



in der unabhängig voneinander

R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine C₃-C₆-Cycloalkylgruppe, eine C₁-C₄-Monohydroxyalkylgruppe oder eine C₂-C₄-Alkenylgruppe,

R² steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

R³ steht für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe,

R⁴ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO-R⁶, in der

R⁶ steht für eine C₁-C₄-Alkylgruppe, und

R⁵ steht für eine der unter R⁴ genannten Gruppen,

sowie physiologisch verträgliche Salze dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Besonders bevorzugte Derivate des Indols sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 6-Hydroxyindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Innerhalb dieser Gruppe hervorzuheben sind N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol sowie insbesondere das 5,6-Dihydroxyindol.

Die Indolin- und Indol-Derivate können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden. Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in diesen üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Insbesondere bei der Verwendung von Farbstoff-Vorstufen vom Indolin- oder Indol-Typ hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Alkalisierungsmittel eine Aminosäure und/oder ein Oligopeptid einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten Farbstoffvorprodukte bevorzugt in einem geeigneten wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Träger. Zum Zwecke der Haarfärbung sind solche Träger beispielsweise Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie beispielsweise Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Es ist aber auch denkbar, die Farbstoffvorprodukte in eine pulverförmige oder auch Tabletten-förmige Formulierung zu integrieren.

Unter wässrig-alkoholischen Lösungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung wässrige Lösungen enthaltend 3 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₄-Alkohols, insbesondere Ethanol bzw. Isopropanol, zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Mittel können zusätzlich weitere organische Lösemittel, wie beispielsweise Methoxybutanol, Benzylalkohol, Ethyldiglykol oder 1,2-Propylenglykol, enthalten. Bevorzugt sind dabei alle wasserlöslichen organischen Lösemittel.

Die oxidative Entwicklung der Färbung kann grundsätzlich mit Luftsauerstoff erfolgen. Bevorzugt wird jedoch ein chemisches Oxidationsmittel eingesetzt, besonders dann, wenn

neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen Persulfate, Chlorite und insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin sowie Natriumborat in Frage. Man kann aber das Oxidationsfärbemittel auch zusammen mit einem Katalysator auf das Haar aufbringen, der die Oxidation der Farbstoffvorprodukte, z.B. durch Luftsauerstoff, aktiviert. Solche Katalysatoren sind z.B. Übergangsmetallverbindungen, Iodide, Chinone oder bestimmte Enzyme. Geeignete Enzyme sind z.B. Peroxidasen, die die Wirkung geringer Mengen an Wasserstoffperoxid deutlich verstärken können. Weiterhin sind solche Enzyme erfindungsgemäß geeignet, die mit Hilfe von Luftsauerstoff die Oxidationsfarbstoffvorprodukte direkt oxidieren, wie beispielsweise die Laccasen, oder *in situ* geringe Mengen Wasserstoffperoxid erzeugen und auf diese Weise die Oxidation der Farbstoffvorprodukte biokatalytisch aktivieren. Besonders geeignete Katalysatoren für die Oxidation der Farbstoffvorläufer sind die sogenannten 2-Elektronen-Oxidoreduktasen in Kombination mit den dafür spezifischen Substraten, z.B.

- Pyranose-Oxidase und z.B. D-Glucose oder Galactose,
- Glucose-Oxidase und D-Glucose,
- Glycerin-Oxidase und Glycerin,
- Pyruvat-Oxidase und Benztraubensäure oder deren Salze,
- Alkohol-Oxidase und Alkohol (MeOH, EtOH),
- Lactat-Oxidase und Milchsäure und deren Salze,
- Tyrosinase-Oxidase und Tyrosin,
- Uricase und Harnsäure oder deren Salze,
- Cholinoxidase und Cholin,
- Aminosäure-Oxidase und Aminosäuren.

Die erfindungsgemäßen Mittel können weiterhin alle für solche Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten diese Mittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslichmachende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$, in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykolethersulfate der Formel $R-O(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$, in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und x = 0 oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,

- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder HydroxyAlkylenpropylenglykolether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykolethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykolethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C₈-C₂₂-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Nichtionogene Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykolethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C₁₂-C₂₂-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C₈-C₂₂-Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga sowie
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind Alkylpolyglykoside der allgemeinen Formel R'¹O-(Z)_X. Diese Verbindungen sind durch die folgenden Parameter gekennzeichnet.

Der Alkylrest R'¹ enthält 6 bis 22 Kohlenstoffatome und kann sowohl linear als auch verzweigt sein. Bevorzugt sind primäre lineare und in 2-Stellung methylverzweigte aliphatische Reste. Solche Alkylreste sind beispielsweise 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl, 1-Cetyl und 1-

Staryl. Besonders bevorzugt sind 1-Octyl, 1-Decyl, 1-Lauryl, 1-Myristyl. Bei Verwendung sogenannter "Oxo-Alkohole" als Ausgangsstoffe überwiegen Verbindungen mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside können beispielsweise nur einen bestimmten Alkylrest R¹ enthalten. Üblicherweise werden diese Verbindungen aber ausgehend von natürlichen Fetten und Ölen oder Mineralölen hergestellt. In diesem Fall liegen als Alkylreste R Mischungen entsprechend den Ausgangsverbindungen bzw. entsprechend der jeweiligen Aufarbeitung dieser Verbindungen vor.

Besonders bevorzugt sind solche Alkylpolyglykoside, bei denen R

- im wesentlichen aus C₈- und C₁₀-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₁₂- und C₁₄-Alkylgruppen,
- im wesentlichen aus C₈-C₁₆-Alkylgruppen oder
- im wesentlichen aus C₁₂-C₁₆-Alkylgruppen besteht.

Als Zuckerbaustein Z können beliebige Mono- oder Oligosaccharide eingesetzt werden. Üblicherweise werden Zucker mit 5 bzw. 6 Kohlenstoffatomen sowie die entsprechenden Oligosaccharide eingesetzt. Solche Zucker sind beispielsweise Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose, Ribose, Xylose, Lyxose, Allose, Altrose, Mannose, Gulose, Idose, Talose und Sucrose. Bevorzugte Zuckerbausteine sind Glucose, Fructose, Galactose, Arabinose und Sucrose; Glucose ist besonders bevorzugt.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Alkylpolyglykoside enthalten im Schnitt 1,1 bis 5 Zuckereinheiten. Alkylpolyglykoside mit x-Werten von 1,1 bis 1,6 sind bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt sind Alkylglykoside, bei denen x 1,1 bis 1,4 beträgt.

Die Alkylglykoside können neben ihrer Tensidwirkung auch dazu dienen, die Fixierung von Duftkomponenten auf dem Haar zu verbessern. Der Fachmann wird also für den Fall, daß eine über die Dauer der Haarbehandlung hinausgehende Wirkung des Parfümöles auf dem Haar gewünscht wird, bevorzugt zu dieser Substanzklasse als weiterem Inhaltsstoff der erfindungsgemäßen Zubereitungen zurückgreifen.

Auch die alkoxylierten Homologen der genannten Alkylpolyglykoside können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Diese Homologen können durchschnittlich bis zu 10 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten pro Alkylglykosideinheit enthalten.

Weiterhin können, insbesondere als Co-Tenside, zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktive Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}^{(-)}$ oder $-\text{SO}_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der INCI-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls insbesondere als Co-Tenside geeignet sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈-C₁₈-Alkyl- oder Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkyl-propionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Erfundungsgemäß werden als kationische Tenside insbesondere solche vom Typ der quartären Ammoniumverbindungen, der Esterquats und der Amidoamine eingesetzt.

Bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindungen sind Ammoniumhalogenide, insbesondere Chloride und Bromide, wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetylmethylammoniumchlorid, sowie die unter den INCI-Bezeichnungen Quaternium-27 und Quaternium-83 bekannten Imidazolium-Verbindungen. Die langen Alkylketten der oben genannten Tenside weisen bevorzugt 10 bis 18 Kohlenstoffatome auf.

Bei Esterquats handelt es sich um bekannte Stoffe, die sowohl mindestens eine Esterfunktion als auch mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe als Strukturelement enthalten. Bevorzugte Esterquats sind quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Triethanolamin, quaternierte Estersalze von Fettsäuren mit Diethanolalkylaminen und quaternierten Estersalze von Fettsäuren mit 1,2-Dihydroxypropylalkylaminen. Solche Produkte werden beispielsweise unter den Warenzeichen Stepantex®, Dehyquart® und Armocare® vertrieben. Die Produkte Armocare® VGH-70, ein N,N-Bis(2-Palmitoyloxyethyl)dimethylammoniumchlorid, sowie Dehyquart® F-75 und Dehyquart® AU-35 sind Beispiele für solche Esterquats.

Die Alkylamidoamine werden üblicherweise durch Amidierung natürlicher oder synthetischer Fettsäuren und Fettsäureschnitte mit Dialkylaminoaminen hergestellt. Eine erfindungsgemäß besonders geeignete Verbindung aus dieser Substanzgruppe stellt das unter der Bezeichnung Tegoamid® S 18 im Handel erhältliche Stearamidopropyl-dimethylamin dar.

Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylmodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxylamino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller:

General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß INCI-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tensid eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetallocide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeengter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel bevorzugt noch einen konditionierenden Wirkstoff, ausgewählt aus der Gruppe, die von kationischen Tensiden, kationischen Polymeren, Alkylamidoaminen, Paraffinölen, pflanzlichen Ölen und synthetischen Ölen gebildet wird, enthalten.

Als konditionierende Wirkstoffe bevorzugt sein können kationische Polymere. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR® 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
 - polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Acrylsäure sowie Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat® 100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)), Merquat® 550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) und Merquat® 280 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylsäure-Copolymer im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
 - Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat® 734 und Gafquat® 755 im Handel erhältlich.
 - Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
 - quaternierter Polyvinylalkohol
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
 - Polyquaternium 17,
 - Polyquaternium 18 und
 - Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Besonders bevorzugt sind kationische Polymere der vier erstgenannten Gruppen, ganz besonders bevorzugt sind Polyquaternium-2, Polyquaternium-10 und Polyquaternium-22.

Als konditionierende Wirkstoffe weiterhin geeignet sind Silikonöle, insbesondere Dialkyl- und Alkylarylsiloxane, wie beispielsweise Dimethylpolysiloxan und Methylphenylpolysiloxan, sowie deren alkoxylierte und quaternierte Analoga. Beispiele für solche Silikone sind die von Dow Corning unter den Bezeichnungen DC 190, DC 200, DC 344, DC 345 und DC 1401 vertriebenen Produkte sowie die Handelsprodukte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Ebenfalls einsetzbar als konditionierende Wirkstoffe sind Paraffinöle, synthetisch hergestellte oligomere Alkene sowie pflanzliche Öle wie Jojobaöl, Sonnenblumenöl, Orangenöl, Mandelöl, Weizenkeimöl und Pfirsichkernöl.

Gleichfalls geeignete haarkonditionierende Verbindungen sind Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecithin und Kephaline.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- zwitterionische und amphoter Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methyl-methacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.Butyl-acrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johanniskernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose,

Stärke-Fraktionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B.

Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z.B. Polyvinylalkohol,

- Strukturanten wie Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöl, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- faserstrukturverbessernde Wirkstoffe, insbesondere Mono-, Di- und Oligosaccharide wie beispielsweise Glucose, Galactose, Fructose, Fruchtzucker und Lactose,
- quaternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- Lichtschutzmittel, insbesondere derivatisierte Benzophenone, Zimtsäure-Derivate und Triazine, .
- Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise übliche Säuren, insbesondere Genußsäuren und Basen,
- Wirkstoffe wie Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze sowie Bisabolol,
- Vitamine, Provitamine und Vitaminvorstufen, insbesondere solche der Gruppen A, B₃, B₅, B₆, C, E, F und H,
- Pflanzenextrakte wie die Extrakte aus Grünem Tee, Eichenrinde, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Weißdorn, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Fichtennadel, Roßkastanie, Sandelholz, Wacholder, Kokosnuss, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Malve, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Thymian, Melisse, Hauhechel, Huflattich, Eibisch, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,.
- Cholesterin,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,

- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β -Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Pigmente,
- Stabilisierungsmittel für Wasserstoffperoxid und andere Oxidationsmittel,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N_2O , Dimethylether, CO_2 und Luft,
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer fakultativer Komponenten sowie den eingesetzten Mengen dieser Komponenten wird ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten einschlägigen Handbücher, z. B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Ein zweiter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren, unter Einsatz eines erfindungsgemäßen Oxidationsfärbemittels. Das eigentliche Haarfärbemittel wird zweckmäßigerweise unmittelbar vor der Anwendung durch Mischung der Zubereitung des Oxidationsmittels mit der Zubereitung, enthaltend die Farbstoffvorprodukte, hergestellt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepräparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 12 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C liegen. Nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 45 Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z.B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ebenso die Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I) als Kupplerkomponente in Oxidationsfärbemitteln zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere von Haaren.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung verdeutlichen.

Beispiele

Anwendungsbeispiele

1. Herstellung der Färbecreme

Teilmischung A:

| | |
|---------------------------|---------|
| Hydrenol®D ¹ | 8,50 g |
| Lorol®techn. ² | 2,00 g |
| Eumulgin®B2 ³ | 0,75 g |
| Texapon®NSO ⁴ | 20,00 g |
| Dehyton®K ⁵ | 12,50 g |
| Wasser | 30,00 g |

¹ C₁₆-C₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Cetearyl alcohol) (COGNIS)

² C₁₂-C₁₈-Fettalkohol (INCI-Bezeichnung: Coconut alcohol) (COGNIS)

³ Cetylstearylalkohol mit ca. 20 EO-Einheiten (INCI-Bezeichnung: Ceteareth-20) (COGNIS)

⁴ Laurylethersulfat, Natriumsalz (ca. 27,5 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (COGNIS)

⁵ N,N-Dimethyl-N-(C₈-C₁₈-kokosamidopropyl)ammoniumacetobetain (ca. 30 % Aktivsubstanz; INCI-Bezeichnung: Aqua (Water), Cocamidopropyl Betaine) (COGNIS)

Die Substanzen Hydrenol®D, Lorol® und Eumulgin®B2 wurden bei 80°C aufgeschmolzen, mit dem 80°C heißem Wasser, enthaltend Texapon®NSO und Dehyton®K, vermischt und unter starkem Rühren emulgiert. Danach wurde die Emulsion unter schwachem Rühren abgekühlt.

Teilmischung B

| | |
|--------------------------|------------------|
| Natriumsulfit | 1,00 g |
| Ammoniumsulfat | 1,00 g |
| Farbstoffvorprodukte | jeweils 2,5 mmol |
| Ammoniak (25%ige Lösung) | ad pH = 10,0 |
| Wasser | 10,00 g |

Die Farbstoffvorprodukte wurden in dem 50°C heißem Wasser unter Zugabe von Natriumsulfit, Ammoniumsulfat und Ammoniak gelöst.

Die Farbstoffvorproduktlösung (Teilmischung B) wurde zur Emulsion (Teilmischung A) gegeben, mit Ammoniak auf pH = 10 eingestellt und mit Wasser auf 100 g aufgefüllt. Es wurde bis zum Erreichen der Raumtemperatur weitergerührt.

2. Färbung der Fasern

Die nach 1. erhaltene Färbecreme wurde im Verhältnis 2:1 mit einer 3%igen H₂O₂-Lösung vermischt und auf 5 cm lange Strähnen von standardisiertem, zu 80% ergrautem, aber nicht besonders vorbehandeltem Menschenhaar (Kerling) aufgetragen. Nach 30 Minuten Einwirkungszeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet.

Die Ergebnisse sind der Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I:

| Beispiel | Entwickler | Kuppler | erhaltene Nuance |
|-----------------|-------------------|----------------|-------------------------|
| 2.1.1 | E1 | K1 | tiefviolett |
| 2.1.2 | E2 | K2 | schwarzblau |
| 2.1.3 | E1 | K2 | dunkelgrün |
| 2.1.4 | E3 | K2 | dunkelrubin |
| 2.1.5 | E4 | K2 | schwarzblau |
| 2.1.6 | E5 | K2 | tiefmagenta |
| 2.1.7 | E6 | K2 | dunkelblau |
| 2.1.8 | E7 | K2 | dunkelviolett |

| | | |
|------------------------|----|--|
| Entwicklerkomponenten: | E1 | 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin |
| | E2 | p-Toluylendiamin |
| | E3 | p-Aminophenol |
| | E4 | 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylenediamin |
| | E5 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol |
| | E6 | 1,3-N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)- N,N'-bis-(4-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol |
| | E7 | 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-pyrimidin |

| | | |
|---------------------|----|--------------------------------------|
| Kupplerkomponenten: | K1 | 7-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin |
| | K2 | 7-Amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin |

Für weitere Ausfärbungen wurde die nach 1. erhaltene Färbecreme ohne zusätzliches Oxidationsmittel (Luftoxidation) verwendet oder die nach 1. erhaltene Färbecreme im Verhältnis 2:1 mit einer 1%igen oder 9%igen H₂O₂-Lösung vermischt und auf 5 cm lange Strähnen von standardisiertem, zu 80% ergrautem, aber nicht besonders vorbehandeltem Menschenhaar (Kerling) aufgetragen. Nach 30 Minuten Einwirkungszeit bei 32°C wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel ausgewaschen und anschließend getrocknet. Die Ergebnisse der Ausfärbungen sind der Tabelle II zu entnehmen.

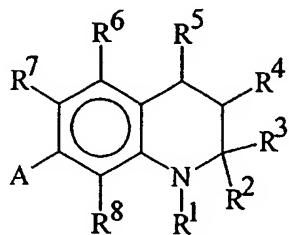
| Beispiel | Entwickler | Kuppler | erhaltene Nuance | erhaltene Nuance | erhaltene Nuance |
|----------|------------|---------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | | | Luftoxidation | 1%ige H ₂ O ₂ | 9%ige H ₂ O ₂ |
| 2.2.1 | E1 + E2 | K2 | dunkelblau | schwarzblau | schwarzblau |
| 2.2.2 | E2 + E7 | K2 | dunkelviolett | schwarzblau | schwarzblau |
| 2.2.3 | E2 + E8 | K2 | graurubin | schwarzblau | schwarzblau |
| 2.2.4 | E2 | K2 + K3 | dunkelblau | schwarzblau | schwarzblau |
| 2.2.5 | E9 | K2 | graubraun | violettbraun | marron |
| 2.2.6 | E2 + E9 | K2 | purpurgrau | schwarzblau | schwarzblau |
| 2.2.7 | E3 + E4 | K2 | braungrau | schwarzblau | dunkelviolett |
| 2.2.8 | E4 | K2 + K4 | mattblau | schwarzblau | schwarzblau |
| 2.2.9 | E5 + E6 | K2 | dunkelviolett | dunkelviolett | dunkelviolett |
| 2.2.10 | E6 | K2 + K5 | mattgrün | dunkelblau | dunkelblau |
| 2.2.11 | E10 | K2 + K6 | grautürkis | dunkelblau | dunkelblau |

| | | |
|------------------------|-----|--|
| Entwicklerkomponenten: | E1 | 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin |
| | E2 | p-Toluylendiamin |
| | E3 | p-Aminophenol |
| | E4 | 2-(β -Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin |
| | E5 | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol |
| | E6 | 1,3-N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)- N,N'-bis-(4-aminophenyl)-diaminopropan-2-ol |
| | E7 | 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-pyrimidin |
| | E8 | 5,6-Diamino-2,4-dihydroxypyrimidin |
| | E9 | Bis-(5-amino-2-hydroxyphenyl)-methan |
| | E10 | N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin |

| | | |
|---------------------|----|---------------------------------------|
| Kupplerkomponenten: | K3 | 2-Amino-3-hydroxypyridin |
| | K4 | 1,3-Bis-(2',4'-diaminophenoxy)-propan |
| | K5 | 2,4-Diaminophenoxyethanol |
| | K6 | 1-Naphthol |

Patentansprüche

1. Färbemittel zum Färben von Keratinfasern, insbesondere dem menschlichen Haar, enthaltend mindestens eine Kupplerkomponente und mindestens eine Entwicklerkomponente in einem zum Färben geeigneten Medium, dadurch gekennzeichnet, daß es als Kupplerkomponente mindestens eine Verbindung der Formel (I),



(I)

worin

- R^1 steht für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Perfluoralkylgruppe, eine C_2 - C_4 -Monohydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_5 -Polyhydroxyalkylgruppe, eine C_2 - C_4 -Alkylengruppe, eine C_2 - C_4 -Aminoalkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine Piperidinoalkylgruppe oder eine Morpholinoalkylgruppe,
- R^2 , R^3 , R^4 und R^5 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe,
- R^6 und R^8 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkyl- oder Perfluoralkylgruppe, eine C_1 - C_4 -Monohydroxyalkylgruppe oder eine C_2 - C_5 -Polyhydroxyalkylgruppe,
- R^7 steht für Wasserstoff, Halogen oder eine C_1 - C_4 -Alkoxygruppe,
- A steht für eine Hydroxygruppe oder eine $-NR^9R^{10}$ -Gruppe, wobei R^9 und R^{10} stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe, eine C_2 - C_4 -Monohydroxyalkylgruppe oder eine C_2 - C_4 -Polyhydroxyalkylgruppe

oder eines der entsprechenden physiologisch verträglichen Salze enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß A steht für eine NH₂-Gruppe oder eine Hydroxygruppe.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ steht für Wasserstoff, eine C₁-C₄-Alkylgruppe, eine Benzylgruppe, eine C₂-C₄-Alkenylgruppe oder eine C₂-C₄-Monohydroxyalkylgruppe.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R⁶, R⁷ und R⁸ stehen unabhängig für Wasserstoff, Halogen oder einen C₁-C₄-Alkoxyrest
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R², R⁴ und R⁵ stehen für Wasserstoff.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel (I) 7-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrochinolin oder 7-Amino-1,2,3,4-tetrahydrochinolin ist.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Entwicklerkomponente enthält, die ausgewählt wird aus einem Pyrimidinderivat, einem Pyrazolderivat, einem p-Aminophenolderivat oder einem p-Diaminobenzolderivat.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerkomponente ausgewählt ist aus p-Phenylendiamin, p-Toluylendiamin, 2-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis-(β-hydroxyethyl)-N,N'-bis-(4'-aminophenyl)-1,3-diamino-propan-2-ol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, N,N'-Bis-(4'-aminophenyl)-1,4-diazacycloheptan, 1,10-Bis-(2',5'-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan, p-Aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 4-Amino-3-fluorphenol, o-Aminophenol, 4-Amino-2-aminomethylphenol, 2-Amino-5-methylphenol, 4-Amino-2-((diethylamino)methyl)phenol, 2-Amino-4-methylphenol, 2-Amino-4-chlorphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-

Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2,5,6-Triaminopyrimidin, 1-(2'-Hydroxy-5'-aminobenzyl)-imidazolidin-2-on und 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)pyrazol.

9. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine weitere Kupplerkomponente enthält, die ausgewählt ist aus 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxy-5-chlorpyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, m-Phenyldiamin, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-toluol, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-(β-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Methylresorcin, 2-(2',4'-Diaminophenoxy)ethanol, 1,3-Bis-(2',4'-diamino-phenoxy)propan, Resorcin, 4-Chlorresorcin, Resorcinmonomethylether, m-Aminophenol, 1,7-, 2,7- und 1,5-Dihydroxynaphthalin sowie 4-Hydroxyindol und 6-Hydroxyindol.
10. Verfahren zur Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf die Fasern aufgetragen wird und nach einer Einwirkzeit wieder von den Fasern entfernt wird.
11. Verwendung von Verbindungen gemäß Formel (I), gemäß Anspruch 1 als Kuppler in Oxidationsfärbemitteln zur Färbung von Keratinfasern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/00470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X | DE 27 14 955 A (HENKEL KGAA) 12 October 1978 (1978-10-12) claims 1-5 ---- | 1-11 |
| A | DE 43 19 646 A (HENKEL KGAA) 15 December 1994 (1994-12-15) claims 1-5 ---- | 1-11 |
| A | DE 24 41 895 A (HENKEL & CIE GMBH) 11 March 1976 (1976-03-11) claims 1-5 ---- | 1-11 |
| A | DE 43 14 317 A (HENKEL KGAA) 3 November 1994 (1994-11-03) claim 5 ---- | 1-11 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 2002

Date of mailing of the international search report

22/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lindner, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00470

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|----|------------------|
| DE 2714955 | A 12-10-1978 | DE 2714955 | A1 | 12-10-1978 |
| DE 4319646 | A 15-12-1994 | DE 4319646 | A1 | 15-12-1994 |
| | | WO 9428863 | A1 | 22-12-1994 |
| DE 2441895 | A 11-03-1976 | DE 2441895 | A1 | 11-03-1976 |
| DE 4314317 | A 03-11-1994 | DE 4314317 | A1 | 03-11-1994 |
| | | AT 154509 | T | 15-07-1997 |
| | | DE 59403193 | D1 | 24-07-1997 |
| | | DK 695162 | T3 | 26-01-1998 |
| | | WO 9424988 | A1 | 10-11-1994 |
| | | EP 0695162 | A1 | 07-02-1996 |
| | | ES 2105707 | T3 | 16-10-1997 |
| | | GR 3024067 | T3 | 31-10-1997 |
| | | JP 8509478 | T | 08-10-1996 |
| | | US 5616150 | A | 01-04-1997 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00470

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 27 14 955 A (HENKEL KGAA) 12. Oktober 1978 (1978-10-12) Ansprüche 1-5 --- | 1-11 |
| A | DE 43 19 646 A (HENKEL KGAA) 15. Dezember 1994 (1994-12-15) Ansprüche 1-5 --- | 1-11 |
| A | DE 24 41 895 A (HENKEL & CIE GMBH) 11. März 1976 (1976-03-11) Ansprüche 1-5 --- | 1-11 |
| A | DE 43 14 317 A (HENKEL KGAA) 3. November 1994 (1994-11-03) Anspruch 5 ----- | 1-11 |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts |
| 14. Mai 2002 | 22/05/2002 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Lindner, A |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00470

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|----------------------------|--|--|--|--|
| DE 2714955 | A | 12-10-1978 | DE | 2714955 A1 | | 12-10-1978 |
| DE 4319646 | A | 15-12-1994 | DE WO | 4319646 A1 9428863 A1 | | 15-12-1994 22-12-1994 |
| DE 2441895 | A | 11-03-1976 | DE | 2441895 A1 | | 11-03-1976 |
| DE 4314317 | A | 03-11-1994 | DE AT DE DK WO EP ES GR JP US | 4314317 A1 154509 T 59403193 D1 695162 T3 9424988 A1 0695162 A1 2105707 T3 3024067 T3 8509478 T 5616150 A | | 03-11-1994 15-07-1997 24-07-1997 26-01-1998 10-11-1994 07-02-1996 16-10-1997 31-10-1997 08-10-1996 01-04-1997 |